N° 347

ÉTUDE

SUR LE PLOMB

ET SES PRINCIPALES COMBINAISONS

AU POINT DE VUE TOXICOLOGIQUE

SYNTHÈSE

PRÉSENTÉE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

le août 1884

PAR

Félicien NIEL

Né à Lespignan (Hérault)

Lauréat 1er prix de l'École supérieure de Pharmacie de Montpellier

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER

IMPRIMERIE CRISTIN, SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5

1884

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J. E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I.P.✿) *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... *Pharmacie.*

A. IMBERT..... *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

B. CAUVY (I. P. ✿), professeur honoraire

AGRÉGÉS

MM. TH. MALOSSE ✠.

G. MASSOL.

N...

N...

Secrétaire : F.-J. BLAISE.

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MES PARENTS

A MES MAITRES

A MES AMIS

F. NIEL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534908_0118

AVANT-PROPOS.

Parmi le grand nombre de substances qui peuvent exercer une action délétère sur la santé de l'homme, on peut dire que le plomb et ses composés occupent un des premiers rangs. Aussi, l'importance que présente ce métal tant en toxicologie qu'au point de vue de l'hygiène, avait depuis longtemps fixé mon attention et m'a déterminé à choisir pour sujet de mon travail l'étude toxicologique des composés plombiques.

C'est surtout au point de vue de l'hygiène publique et privée, que le plomb mérite d'être étudié. Ce métal est aujourd'hui des plus employés et dans l'industrie et dans l'économie domestique; il ne résiste pas autant qu'on le croyait aux influences physiques et chimiques. De là, sa fréquente absorption, suivie d'effets qui deviennent souvent dangereux. Les accidents dus aux composés saturnins sont plus nombreux qu'on ne le pense, et le pharmacien peut être appelé à constater la présence du plomb dans un produit alimentaire ou commercial. Il peut encore avoir à prodiguer ses soins dans un cas d'empoisonnement, et, ce qui est bien plus grave, il peut être désigné comme expert dans un cas d'intoxication suivie de mort. A tous ces points de vue, le sujet de notre étude prend donc une utilité incontestable.

Ce travail se divise en trois parties:

La première partie comprend l'étude rapide des princi-

paux composés plombiques et de leur action toxique, qui peut s'observer dans les circonstances les plus variées.

Dans la deuxième partie, je m'occupe des phénomènes généraux de l'intoxication saturnine.

Enfin, dans la troisième partie, j'étudie la marche à suivre pour retrouver la présence du plomb au sein des organes, ou, d'une manière plus générale, au milieu de toute matière animale ou végétale.

ÉTUDE SUR LE PLOMB

ET SES PRINCIPALES COMBINAISONS

AU POINT DE VUE TOXICOLOGIQUE

PREMIÈRE PARTIE.

GÉNÉRALITÉS SUR LE PLOMB ET SES PRINCIPALES COMBINAISONS.

Plomb métallique. — Le plomb se distingue facilement des autres métaux. Il présente une couleur gris bleuâtre; il est mou, se raye facilement avec l'ongle, et laisse sur le papier une tache grise; sa surface fraîche est brillante, mais elle se ternit rapidement à l'air par suite d'une oxydation qui s'arrête à la surface. Il est très malléable, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité, et donne au rouge des vapeurs sensibles.

On connaît les usages du plomb pour les tuyaux de conduite des eaux et du gaz, car sa souplesse permet de leur faire suivre les courbures les plus accidentées. L'usage de réservoirs en plomb, de vases, de tuyaux, de couverture de toit est aussi très répandu. L'action des eaux sur ce métal

présente donc une importance majeure sous le rapport de l'hygiène.

L'eau pure, privée de toute trace d'air et d'acide carbonique, est sans action sur le plomb.

Au contact de l'eau pure et aérée (eau pluviale, eau distillée), le plomb absorbe l'oxygène et forme en très peu de temps de l'hydrate de plomb qui reste en suspension dans le liquide, et recouvre le métal ou passe à l'état de carbonate de plomb insoluble, si l'eau renferme de l'acide carbonique. Mais une partie très faible d'hydrate reste en solution dans l'eau (1 partie d'oxyde se dissout dans 7000 p. d'eau). On voit donc que de l'eau pure, de l'eau pluviale par exemple, présente de grands dangers dans son emploi. D'après Langlois et Warrentrapp, un simple filtrage par le charbon priverait le liquide de tout le plomb qu'il peut renfermer.

Pattison Muir a conclu de ses expériences que les carbonates et les sulfates exercent une action protectrice sur le plomb. Ainsi, si l'on arrose de la limaille récente de plomb avec de l'eau tenant en dissolution quelques sulfates et carbonates, on n'observe pas le plus léger trouble; au contraire, si l'on fait usage d'eau distillée, il se produit bientôt un trouble d'hydrate de plomb suivi à la longue d'un dépôt sur le métal d'écailles blanches d'hydrocarbonate de plomb. Il résulte de là que l'eau commune, chargée ordinairement d'une petite quantité de carbonates et sulfates alcalins et terreux, empêche la formation de l'hydrate et du carbonate de plomb. Leblanc et Belgrand ont, en effet, constaté que les eaux de la Seine n'attaquent pas le plomb, alors que cette attaque est très manifeste par l'eau distillée. Ces faits s'expliquent aisément: le métal se recouvre d'abord d'une couche mince d'hydrate qui, au contact des sulfates et carbonates, passe à l'état de sulfate et de carbonate de plomb insolubles, et le plomb n'est plus attaqué. Il peut même se faire que cette

couche protectrice soit rendue plus efficace dans les eaux séléniteuses, par le dépôt considérable de sulfate de chaux qui se produit au sein de ces eaux.

D'après Medlock, les matières organiques azotées contenues dans l'eau commune, donnent lieu à une production continue de sels solubles de plomb par transformation de l'azote en acides azoteux et azotique, qui attaquent le métal. Kersting, au contraire, prétend que l'action de l'eau est due aux carbonates et non aux nitrates.

Pappenheim a cherché à élucider, par une série d'expériences, les résultats discordants obtenus par les divers auteurs, touchant les conditions qui favorisent ou entravent la dissolution du plomb dans une eau. Cette question n'a pas encore été complètement résolue et on ne peut affirmer que le fait suivant: une eau commune, conservée dans des réservoirs de plomb, présente infiniment moins de danger dans son emploi que l'eau pure, l'eau pluviale par exemple. Dans certains cas mal définis, elle peut acquérir des propriétés toxiques, et dans beaucoup de localités, on a été obligé de proscrire sévèrement l'usage de ces réservoirs. D'après Ritter, il faudra toujours recourir à l'analyse chimique et à l'examen physiologique, pour décider qu'une eau conservée au contact de parois plombifères, est ou n'est pas toxique. Les considérations théoriques seules ne permettent pas de résoudre cette question.

L'acide chlorhydrique attaque le plomb difficilement, soit à froid, soit à chaud. En solution très étendue et au contact de l'air, le métal se recouvre d'une couche translucide de chlorure de plomb, légèrement soluble.

L'acide sulfurique n'attaque le plomb qu'à l'ébullition, avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate, qui se dissout. C'est pour cela que l'acide du commerce précipite en blanc, quand on l'étend d'eau.

L'acide azotique est le véritable dissolvant du plomb. Il l'attaque énergiquement, même à froid.

Presque tous les acides organiques, tels que l'acide acétique, citrique, tartrique, lactique, les sucs acides, les sels acides, attaquent lentement le plomb au contact de l'air, et produisent des composés plus ou moins solubles.

L'acide sulfhydrique ne l'attaque pas. Les parties oxydées ou carbonatées sont seules noircies par une solution de cet acide.

Oxydes de plomb. — On connaît quatre oxydes :

1° Le *sous-oxyde* Pb^2O, poudre noire que Pelouse a obtenue en calcinant l'oxalate de plomb à 300°.

2° Le *protoxyde* PbO, qui s'obtient en calcinant le plomb à l'air. Si la température ne dépasse pas le rouge sombre, l'oxyde est une poudre jaune, appelée *massicot*. Au-dessus du rouge l'oxyde fond et se présente en lamelles rouges orangé, d'apparence cristalline, c'est la *litharge*.

Le protoxyde forme avec l'eau un hydrate. On l'obtient en versant de l'ammoniaque dans un sel de plomb. Cet hydrate est assez soluble pour communiquer à l'eau une légère alcalinité.

La litharge sert à la préparation de l'acétate de plomb, de la céruse; elle rend l'huile de lin siccative; elle sert à la confection des emplâtres, des verres plombifères, des émaux.

3° L'*oxyde puce* PbO^2. — Il joue vis-à-vis des bases énergiques le rôle d'acide et donne des plombites cristallisés. On le prépare en traitant le minium (Pb^2O^3 ou PbO^2 PbO) par l'acide azotique faible. L'acide plombique PbO^3H^2, mis en liberté, se dédouble en bioxyde PbO^2 et en eau. Chauffé, l'oxyde puce ou bioxyde se réduit facilement à l'état

de protoxyde : c'est donc un oxydant énergique. Employé dans la fabrication des allumettes, sa présence, dans un cas d'empoisonnement par le phosphore, peut mettre sur la voie de la forme sous laquelle le toxique a été ingéré.

4° Le *sesquioxyde* Pb^2O^3 ou *minium*. — Chauffé à l'air, le protoxyde se convertit en une poudre rouge orangé dont la composition n'est pas constante. Suivant la durée de la chauffe, on obtient des produits dont la coloration se rapproche de plus en plus du rouge orangé. Quand il n'y a plus augmentation de poids, le minium a pour formule Pb^2O^3. Comme la litharge, il est attaquable par les acides.

Il est employé en peinture ; il sert à colorer les papiers de tenture, les cires à cacheter, à fabriquer le cristal, le flint-glass et le strass, qui lui doivent leur limpidité. Il sert au vernissage des poteries communes, des faïences, des émaux.

Carbonate de plomb. — Le carbonate de plomb du commerce, connu sous les noms de *céruse*, *blanc de plomb*, d'*argent*, de *Clichy*, de *Kremnitz*, est un corps blanc, pulvérulent, insipide, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides les plus faibles. Sa composition est variable.

La céruse se prépare industriellement par des procédés, différents en pratique (procédés Hollandais, Français, Anglais), mais qui se ressemblent par les réactions. On décompose l'acétate tribasique de plomb par l'acide carbonique.

Elle sert en médecine, à l'extérieur, comme siccative, sous forme de pommade. Elle est très employée en peinture, car elle forme avec l'huile une couleur blanche qui couvre bien les surfaces. On s'en sert pour donner aux cartes de visite l'aspect brillant de la porcelaine. Sa présence sur ces cartes est facile à vérifier ; il suffit de les brûler à la flamme d'une bougie ; le charbon produit réduit le sel de plomb, et

on aperçoit facilement à la surface de petits globules métalliques.

La céruse noircit par l'acide sulfhydrique, ce qui la distingue du sulfure de zinc. Au point de vue hygiénique, il y aurait lieu de lui substituer l'oxyde de zinc ou le sulfate de baryte.

Acétates de plomb. — L'acétate neutre cristallisé $(C^2H^3O^2)^2 Pb + 3H^2O$, ou *sucre de Saturne*, est un sel blanc, d'une saveur douce et astringente à la fois, et soluble dans l'eau. Il dissout le protoxyde de plomb en produisant des acétates basiques.

En dissolvant une partie de litharge dans 3 p. d'acétate neutre, on obtient une solution fréquemment employée en médecine, sous les noms d'extrait de saturne, de sous-acétate liquide. Elle paraît renfermer un mélange d'acétate neutre et d'acétate bibasique, car la quantité d'oxyde est inférieure à celle qui serait nécessaire pour transformer tout l'acétate neutre en acétate bibasique.

Les divers acétates basiques de plomb sont incristallisables, et ne sont jamais employés. Au contraire, l'extrait de saturne est le composé plombique le plus employé en médecine. Il agit à l'extérieur comme astringent et résolutif. Quelques praticiens s'en servent à l'intérieur pour combattre les sueurs nocturnes des phtisiques, les hémoptysies. Mais son usage interne est dangereux, et il peut amener des accidents redoutables d'intoxication lente.

Sulfure de plomb. — Indépendamment de son emploi en métallurgie, la *galène* sert à former les vernis à la surface des poteries communes. On la réduit en poudre fine, et on l'applique humide sur leur surface. Pendant la cuisson, et sous l'influence de l'air et de la silice, le sulfure se transforme en silicate fusible, qui forme un vernis jaune. Ces

vernis plombifères sont attaqués par le vinaigre. Aussi ne doit-on jamais conserver des aliments acides dans ces poteries. C'est d'autant plus dangereux, que souvent des particules d'oxyde de plomb restent fixées à leur surface.

Oxychlorures de plomb.— Quand on chauffe au rouge et au contact de l'air, du chlorure de plomb, il perd du chlore, absorbe de l'oxygène, pour donner un oxychlorure dont la composition atomique n'est pas bien définie. On connaît plusieurs oxychlorures, qui sont employés en peinture à cause de leur couleur jaune : ce sont les jaunes de Cassel, de Paris, de Turner, etc.

Chromate de plomb.— Employé en peinture à cause de sa belle nuance jaune ; ses sels basiques sont orangés ou rouges (rouge et orangé de chrome). Ces composés ont souvent donné lieu à des accidents. Le beurre est quelquefois coloré par le sel jaune. On s'en assure, en dissolvant le corps gras dans l'éther et en examinant le résidu.

DE L'ACTION TOXIQUE DES PRÉPARATIONS SATURNINES

Tous les composés du plomb sont vénéneux, depuis les plus solubles, comme l'acétate de plomb, jusqu'aux plus insolubles, comme le minium et la céruse ; tous donnent lieu à des accidents d'empoisonnement, quelle que soit la voie par laquelle ils s'introduisent dans l'économie, et sous quelque forme qu'ils soient absorbés. Il est difficile de déterminer les doses nécessaires pour que cette action se produise. On a vu 25 ou 30 grammes d'acétate de plomb déterminer chez un adulte des accidents sérieux. A. Taylor cite un cas

dans lequel cinq cents personnes furent empoisonnées à des degrés divers, par du pain fabriqué avec de la farine à laquelle s'étaient trouvées accidentellement mêlées 30 livres d'acétate de plomb pour 80 sacs de fleur de farine. Toutes ces personnes furent gravement malades, mais aucune ne succomba.

De très petites quantités d'un composé plombique, prises quelques jours de suite seulement, suffisent pour produire l'empoisonnement lent. Ainsi, lorsque des accidents se produisent par l'usage d'eau ayant séjourné dans des réservoirs de plomb, il est évident que ceux-ci n'ont pas dû céder une grande quantité de parcelles vénéneuses.

Les circonstances dans lesquelles on observe des empoisonnements aigus ou chroniques sont à la fois des plus variées etdes plus nombreuses. Cependant on remarque que l'intoxication saturnine est rare, si l'on considère seulement les cas où elle est produite par l'ingestion criminelle ou volontaire d'un sel de plomb. Ce fait peut s'expliquer par la saveur désagréable des sels de plomb, et la facilité avec laquelle ils provoquent des vomissements, qui éliminent ainsi la majeure partie du poison.

L'acétate de plomb est l'agent presque exclusivement employé dans ces cas d'empoisonnement.

L'empoisonnement saturnin est, au contraire, le plus fréquent de tous, si l'on considère les cas où il résulte, soit de l'usage de substances alimentaires altérées accidentellement, soit de l'exercice de certaines professions. Il se produit dans un nombre infini de circonstances, et dans toutes les classes, car ces préparations plombiques que nous avons passées en revue, sont journellement usitées dans les arts, dans l'industrie et dans l'économie domestique.

En premier lieu, la métallurgie du plomb expose une

foule d'ouvriers et de mineurs aux inhalations du métal, sous forme de vapeurs ou de poussières. Il en est de même des fondeurs et des étameurs, qui se servent des alliages en fusion. C'est surtout dans les fabriques de céruse et de minium, que s'observent les effets les plus désastreux, par suite des diverses opérations de pulvérisation et de broyage, auxquelles ces corps sont soumis ; le séchage et l'emballage de la céruse sont aussi les opérations les plus dangereuses pour les ouvriers.

Beaucoup d'autres ouvriers manient directement le plomb et la céruse : tels sont les plombiers, les lamineurs, les broyeurs de couleurs, les peintres, les émailleurs, les fabricants de vernis, etc.

Dans les usages domestiques, les réservoirs et tuyaux de plomb ont souvent occasionné de graves accidents, car nous avons vu que certaines eaux peuvent dissoudre une notable proportion de plomb ; à ce sujet, nous devons citer les accidents arrivés à la famille du roi Philippe, en 1848, au château de Claremont, en Angleterre, accidents observés et décrits par Guéneau de Mussy.

On a vu des industriels se servir de feuilles de plomb pour entourer des corps organiques, comme le chocolat, des conserves alimentaires, etc. Des accidents nombreux ont été la conséquence de cette funeste habitude. Flinzer rapporte avoir trouvé 0,76 p. 100 de plomb dans un tabac renfermé dans des enveloppes de plomb.

L'étain du commerce renferme presque toujours 18 p. 100 de plomb ; on en a trouvé qui en renfermait jusqu'à 88 p. 100. Il résulte de là, qu'un vase en étain ou simplement étamé, peut présenter de grands dangers dans son usage. De fait, on connaît une foule d'empoisonnements provoqués par des vases, cuillers, théières, faits avec de l'étain plombifère. Ritter cite un cas de ce genre : des soldats furent vivement

incommodés pour avoir mangé une salade de pommes de terre qui avait séjourné dans une gamelle étamée avec de l'étain plombifère.

A ce sujet, il peut être intéressant de rappeler l'opinion de Proust, sur l'innocuité des alliages de plomb et d'étain. D'après ce chimiste, un étamage chargé de plomb jusqu'à parties égales ne peut être dangereux, car le plomb est constamment déplacé par l'étain dans les combinaisons qu'il tend à former avec les acides.

Mais il résulte des expériences de Pleisch, de Tardieu, que cette assertion est complètement fausse: de nombreux alliages, ayant été mis successivement en contact avec de l'acide acétique faible, les liquides obtenus renfermaient d'autant plus de plomb que l'alliage était plus riche en plomb. L'acide citrique, le sel marin, d'après Tardieu, donnent les mêmes résultats.

Il est à peine besoin de dire le danger que présente l'usage de vases en plomb dans les brasseries, débits de vin, cuisines. D'après ce que nous savons de l'action des acides sur le plomb, on conçoit très bien que des sucs acides, des aliments vinaigrés ou salés, séjournant dans ces vases, aient pu acquérir des propriétés éminemment toxiques. C'est par centaines qu'on citerait des exemples d'empoisonnements produits dans ces circonstances. Ritter observa un accident de ce genre sur cinq personnes, qui avaient mangé d'un civet de lièvre mariné pendant trois jours dans du vin et du vinaigre; on retira 17 grains de plomb du corps de l'animal; les matières vomies décelèrent des traces notables de plomb. Hassenstein trouva dans des bouteilles de bière des grains de plomb logés au fond, et qui étaient fortement attaqués à leur surface; la bière présentait des propriétés toxiques. Il est donc imprudent de nettoyer des bouteilles à verre foncé

avec des grains de plomb ; ils peuvent se loger au fond et passer inaperçus.

Les poteries communes sont recouvertes d'un vernis renfermant du silicate de plomb, obtenu par la litharge ou le sulfure de plomb. Ces vernis plombeux ne résistent pas à l'attaque des acides contenus dans nos préparations culinaires. De là, l'origine de nombreux accidents.

La litharge a servi autrefois à saturer l'acidité naturelle ou accidentelle de certaines boissons, telles que le vin et le cidre *(vins dulcifiés)*. Cette fraude est devenue heureusement très rare aujourd'hui. On se sert quelquefois, pour noircir les cheveux, d'une solution obtenue en dissolvant la litharge dans l'eau de chaux : l'oxyde de plomb se transforme en sulfure noir au contact du soufre naturel des cheveux. D'après Hitzig, cette préparation a été souvent dangereuse.

Divers fabricants de bière et de cidre ont eu l'idée de clarifier les boissons à l'aide de l'acétate de plomb, qui jouit en effet de la propriété de précipiter les matières colorantes et divers corps tenus en suspension. Ces manœuvres inqualifiables ont été sévèrement punies, à la suite des graves accidents qui en ont résulté.

On a observé des cas d'intoxication lente, lorsque des préparations renfermant du minium, comme la cire à cacheter, les bougies colorées, sont brûlées dans un espace restreint et fermé (bureaux de poste où l'on emploie beaucoup de cire).

Certains bonbons et pains à cacheter, les jouets d'enfants, les cartes de visites, les fleurs artificielles, etc., sont souvent recouverts d'enduits colorés à la céruse, au minium, à l'oxychlorure, au chromate de plomb. Ces couleurs peuvent pénétrer dans l'estomac, où elles sont facilement dissoutes par les liquides du tube digestif. Beaucoup d'accidents de ce genre ont été signalés, surtout chez les enfants.

On a cité quelques cas, dans lesquels du sous-nitrate de

bismuth avait été dangereux à haute dose, parce qu'il était *plombifère.*

Enfin, un grand nombre de préparations pharmaceutiques ou cosmétiques renferment des composés plombiques, et, à ce titre, peuvent devenir dangereuses. Dragendorff cite un cas d'empoisonnement à forme lente, dû à l'application, sur une grande surface, d'un emplâtre à base de plomb.

DEUXIÈME PARTIE.

PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX DE L'INTOXICATION SATURNINE.

Absorption. — L'absorption du plomb et de ses composés peut s'opérer par trois voies différentes : 1° Par la voie gastro-intestinale ; 2° par la membrane muqueuse pulmonaire, sous forme de vapeurs ou de poussières : c'est ce qui se présente surtout dans l'empoisonnement professionnel ; 3° par la peau : ce dernier cas est assez rare. Mais on ne peut mettre en doute que l'absorption ne puisse s'effectuer par l'une quelconque de ces voies, car, à côté de l'action locale qui s'observe quelquefois, on observera toujours l'action générale, conséquence et preuve de l'absorption. Au point de vue de la facilité d'accès, nous pouvons dire que c'est à l'intérieur des voies digestives que s'opère le plus facilement l'absorption.

Quand une combinaison soluble de plomb est introduite dans l'estomac, elle forme avec les matières albuminoïdes qu'elle y rencontre des dépôts insolubles. Mais ces composés se dissolvent peu à peu, sous l'influence des sucs digestifs, et le plomb pénètre dans le sang sous une forme dont on ignore la nature. Il est probable cependant que le plomb se transforme en un chloroalbuminate soluble. Ce qui est certain, c'est qu'il entre dans une combinaison soluble, pour pouvoir pénétrer dans le sang qui le transporte et le fait pénétrer au plus profond de l'organisme. Il résulte de ce

fait, d'après Orfila, que c'est dans les organes où ils ont été amenés par le sang, dans ceux où le sang afflue et ralentit sa marche, comme le foie, les reins, que l'on retrouvera le mieux les poisons absorbés.

Quant aux composés insolubles du plomb, ils se dissolvent presque tous dans les sucs digestifs, et sont de même absorbés. Le plomb métallique lui-même paraît être attaqué.

On retrouve le métal dans les poumons, dans le foie, les reins, les muscles et les os. Gusserow a constaté que le système osseux et le foie paraissent seuls avoir une affinité d'élection pour les composés plombiques.

Quelques auteurs croient à la présence du plomb dans les organes de l'homme, et appellent ce plomb, *plomb normal*. Il n'existerait d'ailleurs qu'en petite quantité. M. Devergie avait avancé qu'il existe déjà des traces de plomb et de cuivre chez l'enfant nouveau-né, que la proportion en augmente avec l'âge, et que la proportion la plus grande serait 0 gr. 040 dans les intestins de l'adulte. Legrip dit en avoir trouvé 0 gr. 0054 sur 1000 de foie ou de rate ; Oidtman n'en a trouvé que 3 milligrammes pour mille dans la rate.

Ritter met en doute l'existence de ce plomb normal, et il dit que s'il existe, on ne doit le rencontrer que dans l'économie humaine, car l'homme fait usage d'eau et d'aliments conservés dans des vases plombifères. Pour Tardieu, le plomb n'existe pas dans nos tissus en quantité appréciable à l'analyse, et toute proportion positivement constatée par l'analyse, a pour origine l'introduction anormale d'un composé plombique. Il importera donc, dans les expertises médico-légales, de ne point confondre ce plomb avec le *plomb toxique*. Mais évidemment, si un composé de plomb est trouvé en notables quantités dans les organes, il ne proviendra ni des aliments, ni des éléments organiques, et alors

il faudra se baser sur les symptômes et les résultats de l'autopsie, pour se prononcer en toute connaissance de cause.

Élimination. — Les poisons absorbés sont soumis, dans la profondeur de l'organisme, à un travail d'élimination qui est le corollaire de l'absorption. Le plomb s'élimine en petites quantités par l'urine, car Gusserow l'a retrouvé dans l'urine d'un chien qui avait pris 2 gr. de sulfate de plomb par jour, pendant 27 jours. Cette élimination par les reins est souvent accompagnée d'albuminurie, ainsi que l'a constaté le Dr Aug. Ollivier.

Mais ce sont les excréments qui renferment le plus de plomb à l'état de sulfure. On ne sait rien de précis touchant l'élimination par la salive, la bile et les autres humeurs.

L'élimination commence dès les premiers temps de l'empoisonnement, et si la vie continue, elle s'achève au bout d'un temps déterminé. Pour la médecine légale, la connaissance de ce temps, pour un poison donné, est un fait de la plus haute importance, car la durée de l'élimination varie pour chaque espèce de poison. D'après les expériences d'Orfila, l'élimination serait complète en 30 jours pour l'arsenic et le sublimé corrosif, en 4 mois pour l'émétique, en 8 mois pour le sulfate de cuivre et l'acétate de plomb. On voit par là que le plomb s'élimine avec une grande lenteur. C'est peut-être cette lenteur qui, jointe à la multiplicité des occasions dans lesquelles il est absorbé, a fait croire à la présence constante de ce métal dans les organes de l'homme. Lassaigne et Tardieu ont acquis la preuve de cette résistance particulière du plomb à l'élimination, en observant un individu qui, dans le cours d'un empoisonnement lent par le plomb, avait succombé à une attaque de choléra asiatique. Une certaine quantité du poison avait résisté aux évacuations immodérées qui sont l'un des caractères de cette maladie.

SYMPTÔMES DE L'EMPOISONNEMENT DANS LA FORME AIGUË.

La forme aiguë résulte de l'ingestion d'un sel soluble de plomb ou d'un liquide quelconque auquel le composé plombique est mêlé en quantités considérables. L'effet en est d'autant plus rapide que la dose est plus forte.

On observe des nausées, des vomissements, suivis de douleurs de ventre très aiguës. Tantôt il y a constipation, tantôt diarrhée. Bientôt survient un abattement général; le visage est pâle, l'haleine fétide ; les dents noircissent et on observe souvent un liséré bleuâtre sur le bord des gencives. Le patient tombe dans un état de stupeur comateuse, qui peut durer deux ou trois jours et que la mort termine.

A l'autopsie, les lésions anatomiques sont peu accusées et nullement caractéristiques. Quelquefois, on constate une inflammation légère et superficielle de l'estomac que Taylor attribue à l'acétate de plomb rendu acide par un excès d'acide acétique. Dans ce cas, il corrode et enflamme l'estomac et les intestins.

Lorsque la mort est le résultat d'une forte dose de sel de plomb, le canal intestinal est le plus souvent le siège d'une violente inflammation et d'érosions. Cependant Orfila rapporte un exemple d'empoisonnement aigu par 48 gr. d'acétate de plomb, qui fut suivi de mort prompte, sans avoir occasionné l'inflammation des membranes du tube digestif.

Orfila a principalement insisté sur ce fait, que le signe spécifique de l'intoxication par un composé soluble de plomb, était l'existence à la surface de l'estomac d'une série de points blancs mats. Ces points blancs adhèrent entièrement à la membrane muqueuse dont on ne peut les séparer, même en grattant. Ils apparaissent déjà deux heures après l'inges-

tion d'une préparation prise à dose peu considérable; ils sont décomposés et absorbés peu à peu, et deviennent de moins en moins visibles. Si la mort n'arrive qu'après le quatrième jour, on ne les voit plus; mais, sous l'influence de l'acide sulfhydrique, ils forment des points noirs de sulfure de plomb. Si la mort survient vers le vingtième jour, l'immersion de l'estomac dans un bain d'acide sulfhydrique n'y développe plus de points noirs. Il est probable que ces points blancs sont constitués par des masses de chloralbuminate de plomb.

SYMPTÔMES DE L'EMPOISONNEMENT DANS LA FORME LENTE.

Généralement, c'est après deux ou plusieurs mois qu'apparaissent les premiers signes de l'empoisonnement. Ceux-ci sont précédés de prodromes caractéristiques, de sorte que l'on peut distinguer deux périodes dans cette forme d'empoisonnement.

La première est caractérisée par certains phénomènes qui indiquent que le plomb agit peu à peu sur l'organisme. Les individus pâlissent et maigrissent; leurs chairs deviennent flasques; la peau prend une teinte jaune pâle, et les urines présentent une coloration foncée. Les forces diminuent; le malade éprouve une saveur sucrée en même temps que son haleine devient fétide. Quelquefois les gencives sont saignantes, et elles présentent sur leurs bords une coloration gris bleuâtre qui s'étend quelquefois sur la face interne des lèvres. M. Gréhant a cherché à déterminer chimiquement la nature de la matière qui produit cette coloration; il résulte de ses observations que cette coloration est produite par du sulfure de plomb.

La seconde période débute par une des affections sympto-

matiques de l'intoxication saturnine. Le plus souvent, c'est la colique qui s'établit la première. Les malades atteints de la colique saturnine *(colique des peintres)*, sont pris d'une douleur plus ou moins vive, siégeant à l'ombilic, tantôt obtuse, tantôt aiguë et déchirante. Elle est continue, mais sujette à des exacerbations, pendant lesquelles les malades poussent des cris, se roulent dans leur lit, et se pressent le ventre avec les contorsions les plus violentes. Le ventre est souvent rétracté, la constipation opiniâtre ; l'inappétence est complète, et l'urine est rendue avec difficulté. Dans presque tous les cas, on observe une anesthésie bornée à l'abolition du sentiment de la douleur, et occupant spécialement les bras et les avant-bras. En même temps, il existe souvent des douleurs, tantôt dans les articulations, tantôt dans la continuité des membres inférieurs.

Tels sont les accidents qui constituent ordinairement les premières attaques, chez les individus qui continuent à rester exposés aux émanations saturnines. C'est, en général, dans le cours d'une de ces attaques répétées, que surviennent des accidents nerveux des plus graves. Ils consistent en convulsions épileptiformes, avec perte de connaissance durant de 4 à 10 minutes, fréquemment suivies de délire, tantôt calme, tantôt furieux, ou au contraire d'un véritable coma. Ces troubles nerveux se prolongent au plus pendant un ou deux septénaires et peuvent se dissiper. Quelquefois, ils sont assez violents pour amener rapidement une terminaison funeste.

Dans la classification des poisons de Fodéré, modifiée par Orfila, le plomb était rangé dans le groupe des *Poisons irritants*. Tardieu a montré que le plomb n'agissait point comme irritant, et il s'est basé précisément sur ces accidents nerveux qui caractérisent à un si haut degré l'empoisonnement satur-

nin avancé, pour ranger le plomb dans son troisième groupe, celui des *stupéfiants*.

Très fréquemment, à la suite de simples coliques ou des accidents nerveux, on observe une paralysie partielle qui affecte spécialement les muscles extenseurs du poignet et des doigts *(paralysie saturnine)*. M. Charcot, dans un cas d'empoisonnement professionel, a observé l'atrophie musculaire généralisée à un nombre considérable de muscles, après avoir débuté par la région postérieure des avant-bras où elle acquiert le maximum d'intensité. M. Manouvriez a décrit, en outre, une analgésie presque toujours absolue à la piqûre et à la brûlure, se montrant surtout au membre supérieur droit, spécialement à la main ou au poignet.

Ces divers accidents que nous venons de décrire, se reproduisent tantôt isolés, tantôt réunis, et à des intervalles très variables. Ils ont pour conséquence inévitable le développement de la cachexie saturnine, qui peut être portée à un degré tel, que les malades, épuisés et anémiques, atteints de paralysie, souvent d'albuminurie, finissent par succomber lentement, lorsque la mort n'arrive pas d'une manière plus rapide, comme conséquence des accidents nerveux. Cette terminaison est malheureusement trop commune, lorsque l'individu continue à rester exposé à l'action des mêmes causes. Au contraire, si l'on soustrait à temps le malade à ces influences nuisibles, les accidents peuvent disparaître sous l'influence d'un traitement convenable.

A l'autopsie, on observe quelquefois un rétrécissement du tube digestif; on a signalé aussi un état catarrhal de la muqueuse intestinale. Dans les cas où les accidents cérébraux ont été intenses, on peut trouver une augmentation de volume de l'encéphale, qui présente une coloration jaune uniforme. Les reins, qui sont les organes actifs de l'élimina-

tion du plomb, présentent des altérations considérables, en rapport avec l'albuminurie que l'on observe pendant la vie.

DES SOINS MÉDICAUX DANS L'EMPOISONNEMENT SATURNIN.

Dans l'empoisonnement aigu, on se servira le plus promptement possible des antidotes chimiques qui transforment en un composé insoluble le poison plombique ingéré. A ce point de vue, les sulfates alcalins, notamment le sulfate de magnésie, tiennent le premier rang. En effet, ceux-ci agissent non seulement dans l'estomac, sur la portion du toxique non encore absorbée, mais encore dans le torrent circulatoire où ils pénètrent rapidement, en vertu de leur grande solubilité, et où leur action décomposante peut se produire immédiatement. Le sel métallique, étant transformé en composé insoluble, cesse d'être actif et s'élimine peu à peu.

L'hydrogène sulfuré en solution, et les sulfures solubles, exercent bien une action analogue, mais cette action ne peut que s'effectuer dans l'estomac ou à l'entrée des intestins, et sur la partie du toxique qui n'est pas encore absorbée. Ils sont incapables de poursuivre dans la masse du sang le sel plombique qui y circule et détermine l'empoisonnement, car ils sont eux-mêmes rapidement décomposés. D'ailleurs on ne peut les employer qu'en petite dose, puisqu'ils ne sont pas eux-mêmes sans danger, et alors l'effet ne s'exercera que sur une portion du toxique.

M. Bouchardat a préconisé le persulfure de fer hydraté, et Mitscherlich l'eau albumineuse en grand excès. L'albumine jouit, en effet, de la propriété de former avec les sels de plomb un coagulum insoluble. On fera vomir après chaque administration du contre-poison.

Quoi qu'il en soit, le sulfate de soude et celui de magnésie

sont et demeurent les plus sûrs antidotes chimiques de l'empoisonnement par les sels de plomb. Au même titre, le docteur Gendrin a proposé l'acide sulfurique sous forme de limonade, comme préventif et curatif de la colique de plomb. Dans un grand nombre d'établissements industriels, on fait prendre journellement aux ouvriers de la limonade sulfurique et l'usage de cette boisson a donné de bons résultats.

Aux bons effets du contre-poison, on joindra un traitement médical dirigé contre les principaux troubles fonctionnels. Ainsi, un traitement antiphlogistique sera très convenable quand, dans l'intoxication aiguë, on observera des symptômes d'inflammation du tube digestif.

A l'hôpital de la Charité, on emploie un traitement dont l'efficacité est parfaitement avérée. Il est rare de ne pas voir les coliques simples céder rapidement à cette méthode curative. Ce traitement consiste en lavements purgatifs, en bols calmants, en potions purgatives et tisanes sudorifiques. Il a pour but, on le voit, de favoriser l'élimination du plomb par les sécrétions intestinales et cutanées. Certains praticiens se sont bien trouvés de l'émétique en lavage, qui a l'avantage de ne pas fatiguer les malades comme le traitement de la Charité.

M. Melsens a préconisé fortement l'usage de l'iodure de potassium ; Rabuteau a proposé d'autre part les bromures alcalins.

TROISIÈME PARTIE.

RECHERCHE TOXICOLOGIQUE DU PLOMB.

Généralités. — Parmi les questions médico-légales relatives à l'empoisonnement par le plomb, la plus importante à résoudre est certainement la suivante : Quels sont les signes qui permettent de reconnaître l'intoxication saturnine ? Ces signes sont de deux ordres. Les uns sont fournis par l'analyse chimique ; les autres sont tirés des symptômes et des lésions, et c'est au médecin légiste à établir leur valeur pour en tirer une conclusion. Mais dans la plupart des cas, et quoique cette question du diagnostic soit ici très simple et facile à résoudre, l'expert ne pourrait se prononcer d'une façon absolument certaine, si l'analyse chimique ne venait trancher toute difficulté. Et ses résultats sont d'autant plus importants que, dans le cas particulier du plomb, l'élimination se fait lentement et qu'on peut retrouver le toxique plusieurs mois après qu'il a pénétré dans l'économie.

Nous allons exposer la marche à suivre pour rechercher la présence du plomb dans les matières qui sont confiées au chimiste. Celles-ci peuvent être parfois nombreuses et comprendre, outre les organes extraits du cadavre, des substances diverses trouvées et saisies par la justice, des aliments supposés empoisonnés, des déjections, des médicaments, etc. Tous ces objets sont remis au chimiste dans des bocaux scellés.

La présence des matières animales ou végétales constitue la difficulté la plus sérieuse des recherches de chimie légale. On ne pourra déceler la présence des toxiques minéraux ou organiques, au moyen de leurs réactifs, qu'après avoir enlevé, par un procédé quelconque, la matière organique, dont la nature autant que la coloration, masque les caractères ordinaires. Quand il s'agira d'un *poison métallique*, tel que le plomb, il suffira de détruire violemment et complètement les matières organiques. Grâce à la permanence de l'*élément métal*, le chimiste est toujours sûr de le retrouver et de le caractériser, sous quelque forme qu'il se présente.

Les matières destinées à l'analyse sont divisées en deux portions exactement *semblables*, c'est à dire que chacune d'elle comprendra les mêmes parties d'organes, baignées par les mêmes liquides. L'une de ces portions est mise à part et réservée pour une contre-expertise, s'il y a lieu. C'est sur l'autre portion, ou une fraction de sa masse, que porteront les essais analytiques.

Les organes, dans lesquels on recherchera le plomb, sont l'estomac et son contenu, les intestins et leur contenu, *le foie*, la rate, les reins. On examinera aussi l'urine, le sang et les déjections, si on a pu les conserver.

Procédé général.— Ce procédé est basé sur la précipitation des poisons métalliques par l'hydrogène sulfuré, après destruction des matières organiques par le chlore, obtenu en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse. Ce procédé de destruction de la matière organique, indiqué d'abord par Duflos et Millon, est celui de Frésenius et Babo. Il donne de bons résultats, et ne nécessite que de légères modifications, suivant que l'on soupçonne la présence de tel ou tel métal.

On divise finement les parties solides des organes, on les

mélange intimément avec les liquides, et on délaye le tout dans un poids d'acide chlorhydrique égal au poids de la matière supposée sèche. On introduit ce mélange dans un ballon assez grand pour qu'il ne soit rempli qu'à moitié, et on chauffe au bain-marie, en y projetant de temps en temps une pincée de 2 grammes de chlorate de potasse. Chaque addition de chlorate provoque la formation de gaz; aussi faut-il avoir soin que le liquide ne mousse et ne déborde du flacon. L'opération est regardée comme terminée, lorsque, après la dernière addition de sel ou d'acide, le liquide jaune chauffé pendant 15 ou 30 minutes, ne se fonce plus sensiblement. On chasse l'excès de chlore par un courant d'acide carbonique, ce qui est plus efficace que l'évaporation au bain-marie. Le liquide est filtré chaud, et les lavages se font à l'eau distillée bouillante, pour éviter la précipitation du chlorure de plomb, qui peut se trouver dans la liqueur.

Dans cette opération, le chlore et ses composés oxygénés ont détruit la matière organique presqu'en entier. La destruction n'est pas totale, mais elle est assez avancée, pour permettre les réactions ultérieures. Il reste toujours sur le filtre un résidu de graisse et de tissu cellulaire, souvent mélangés de matières inorganiques. Le plomb se trouvera dans la liqueur à l'état de chlorure, car l'excès d'acide chlorhydrique et des chlorures alcalins favorise la solubilité de ce sel. Si l'examen du résidu laissé sur le filtre dénotait la présence d'un corps cristallisé, on essayerait de le dissoudre dans de l'eau distillée bouillante, et on rechercherait le plomb dans le nouveau liquide filtré.

La liqueur *chaude* résultant de la destruction de la matière organique, est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à saturation, et abandonnée pendant 24 heures dans un flacon bouché à l'éméri. Au bout de ce temps, les sulfures métalliques insolubles dans les liqueurs acides, tels

que le sulfure de plomb, sont complètement précipités; on filtre rapidement et le résidu noir de sulfure bien lavé, est traité par l'acide azotique. Celui-ci transforme le sulfure de plomb en azotate, avec formation d'un peu de sulfate de plomb. On évapore à siccité, et on reprend par l'eau acidulée de 1 à 2 gouttes d'acide azotique. On obtient ainsi une solution d'azotate de plomb, et un léger résidu de sulfate de plomb que l'on sépare par décantation. Ce sulfate de plomb est caractérisé ainsi qu'il suit: l'hydrogène sulfuré le colore en noir; il se dissout dans la potasse, l'acide chlorhydrique bouillant, et le tartrate acide d'ammonium.

On exécute ensuite sur la solution d'azotate de plomb les réactions caractéristiques des sels de plomb:

1° L'*acide sulfurique et les sulfates solubles* la précipitent en blanc; le précipité est soluble dans la potasse, et le tartrate acide d'ammonium.

2° *L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles* la précipitent en blanc; le précipité est insoluble dans l'ammoniaque (chlorure d'argent) et ne noircit pas (chlorure mercureux).

3° *La potasse et la soude* donnent un précipité blanc, soluble dans un excès de réactif. Le précipité serait jaune avec les sels mercuriques, et noir avec les sels mercureux.

4° *L'ammoniaque* donne un précipité, insoluble dans un excès de réactif.

5° *L'hydrogène sulfuré* précipite rapidement la solution en noir. Si la solution était fortement acide, le précipité serait d'abord *rouge brun*. C'est ce qui arrive quand on traite par l'acide sulfhydrique la liqueur filtrée résultant de la destruction des matières organiques; il se forme tout d'abord un

précipité rouge brun de chlorosulfure de plomb, qui ne devient noir que lorsque le liquide est saturé de gaz.

6° *L'iodure de potassium* donne un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif et dans la potasse ; il se dissout également dans une grande quantité d'eau bouillante, d'où il se précipite par refroidissement sous forme de paillettes d'un jaune d'or éclatant.

7° *Le chromate de potasse* donne un précipité jaune, soluble dans la potasse.

8° Tous les composés de plomb, mélangés avec une petite quantité de carbonate de soude sec et de charbon, sont facilement réduits dans la flamme intérieure du chalumeau et donnent de petits grains de plomb brillants, faciles à reconnaître. Cette méthode est la plus commode et la plus sûre peut-être pour reconnaître de petites quantités de sels de plomb, solubles ou insolubles.

9° *Le zinc et le magnésium* précipitent le plomb de ses dissolutions sous forme de lames grises et brillantes.

M. Gauthier de Claubry a fait connaître une méthode générale de recherche des poisons métalliques, qui repose sur la précipitation par un courant galvanique des métaux en dissolution. On peut retrouver ainsi des proportions presque infinitésimales des divers métaux. Gusserow s'est servi de ce procédé pour isoler le plomb à l'état métallique du liquide obtenu par la réaction du chlorate. On y plonge une lame de platine formant le pôle négatif d'une pile de Bunsen et une lame de zinc (si l'on ne recherche pas ce métal) formant le pôle positif. La lame de platine se recouvre au bout de huit à quinze heures d'un enduit gris ou

noir de plomb ; on lave cette lame et on la traite par l'acide azotique qui dissout le plomb. L'azotate, évaporé à siccité, est redissous dans l'eau et examiné comme il a été déjà dit.

Procédé de Tardieu et Roussin. — Ce procédé s'applique au cas particulier où l'expert est chargé de reconnaître si les matières suspectes ne renferment pas du plomb. La méthode précédente s'emploie surtout quand il faut retrouver un métal dont on ne connaît pas la nature. Tout se réduit alors à une simple recherche analytique.

Tardieu et Roussin détruisent la matière organique par le procédé de Flandin et Danger. Les matières, finement divisées, sont additionnées d'acide sulfurique concentré et pur en quantité égale au quart du poids des matières et introduites dans une large capsule de porcelaine. On soumet le tout à une évaporation ménagée au bain de sable. On chauffe jusqu'à ce que le centre de la masse paraisse sec. Cette opération est longue et doit être conduite avec lenteur ; un kilogramme de matière exige environ six heures pour arriver à ce degré de dessiccation et de carbonisation convenables. On arrête alors l'opération, et on pulvérise finement la masse noire et charbonneuse. Celle-ci renferme le plomb à l'état de sulfate. Pour l'extraire, on fait bouillir le charbon avec une solution de carbonate de soude ou de potasse. Au bout d'une heure d'ébullition, on jette la bouillie noire sur un filtre et on l'épuise par l'eau. Lorsque les eaux de lavage sont légèrement alcalines, on fait passer à travers le charbon de l'eau acidulée par l'acide azotique qui transforme le carbonate de plomb formé en azotate soluble. Après un lavage suffisant, la liqueur acide est précipitée par un courant d'hydrogène sulfuré, on filtre et le précipité de sulfure est traité comme ci-dessous.

Une première portion est chauffée dans de l'acide azotique

concentré et pur, jusqu'à disparition complète de toute couleur noire. On filtre, on évapore à siccité, et on redissout dans l'eau. La solution obtenue est traitée par les réactifs des sels de plomb.

La seconde portion est triturée avec un peu de carbonate de soude sec; on place ce mélange dans une petite cavité pratiquée sur du charbon de peuplier, puis on projette à sa surface le dard aigu de la flamme de réduction du chalumeau. La masse fond, est absorbée dans les pores du charbon, en même temps que le sel de plomb est réduit. On laisse refroidir le charbon, et on enlève les petits globules métalliques, que l'on lave au fond d'un petit mortier. En même temps que la réduction s'opère, le charbon se recouvre d'une légère couche d'oxyde de plomb jaunâtre. Les petits globules métalliques sont brillants, s'aplatissent aisément sous le pilon, et, dissous dans l'acide azotique, peuvent servir à constater les principales réactions des sels de plomb.

Ces globules métalliques constitueront la meilleure *pièce à conviction* que pourra présenter l'expert.

Dosage du plomb.— On dose rapidement le plomb, et d'une façon suffisamment exacte, en le transformant en sulfate. On traite le sulfure obtenu par l'acide azotique *concentré;* on évapore à siccité, en présence de l'acide sulfurique concentré, pour chasser tout l'acide azotique. On pèse le résidu; il renferme pour 100, d'après Rodwell, 68,319 de plomb.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie,
Membre correspondant de l'Institut,
G. CHANCEL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
J.-E. DIACON.

PRÉPARATIONS.

Oxyde pur de plomb.

Oxyde de plomb hydraté.

Carbonate de plomb.

Sulfure de plomb.

Sulfate de plomb.

Iodure de plomb.

Sous-acétate de plomb.

Chromate de plomb.

Cyanure de plomb.